

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



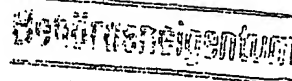
DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3702615 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 02 615.1
㉔ Anmeldetag: 29. 1. 87
㉕ Offenlegungstag: 11. 8. 88

⑥ Int. Cl. 4:
C14C 11/00

C 09 D 3/72
C 08 G 18/66
B 05 C 1/08
B 05 D 7/12
// C08G 18/32, 18/36,
18/42, 18/48, 18/75,
D06N 3/18



DE 3702615 A1

㉚ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉚ Erfinder:
Höfer, Rainer, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Friese,
Hans-Herbert, Dr., 4019 Monheim, DE; Grützmacher,
Roland, 5602 Wülfrath, DE; Kaindl, Gerhard, 4010
Hilden, DE

⑤4 Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder

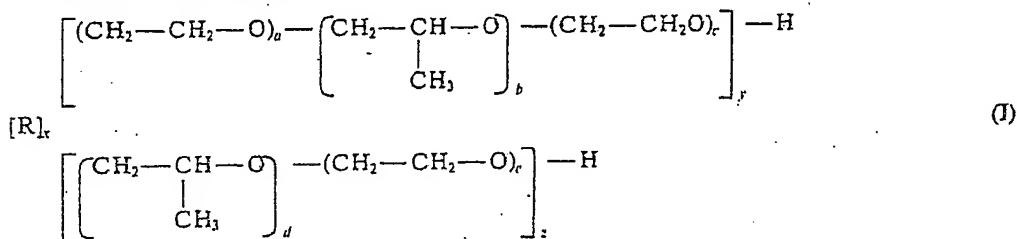
Die Erfindung betrifft ein Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wässriger Polyurethandispersionen, das Verfahren zum Aufbringen von erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmitteln und ihre Verwendung bei der Beschichtung und Zurichtung von Leder und Lederausgangsstoffen, wobei die Polyurethandispersion besteht aus Polyesterpolyolen, oleochemischen Polyolen, gegebenenfalls Polyetherpolyolen und anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminverbindungen sowie organischen Diisocyanaten.

DE 3702615 A1

BEST AVAILABLE COPY

- (a) 40 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyesterpolyols,
- (b) 6 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines oleochemischen Polyols,
- (c) 0 bis 12 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyetherpolyols,
- (d) 5 bis 35 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, anionische Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminverbindungen und
- (e) 100 Gew.-Teile eines organischen Diisocyanats.

6. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherpolyol der Formel (I)



13. Verwendung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder nach Ansprüchen 1 bis 10' zum Aufbringen von Schlußstrichen und zum Zurichten von Leder und Flächengebilden auf der Basis von Lederaus-

tauschstoffen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen, das Verfahren zum Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel und ihre Verwendung bei der Beschichtung und Zurichtung von Leder und Lederaustauschstoffen.

Zur Zurichtung von Leder werden unterschiedliche filmbildende Polymere eingesetzt.

DE-OS 33 44 354 beschreibt die Verwendung von aus wäßriger Phase aufgetragenen Polyacrylaten. Für die Abschlußlackierung sind Nitrocellulosen und Acetobutyrate auch heute noch von Bedeutung und wegen ihres hohen Glanzes und ihrer hohen Echtheit geschätzt.

Mitte der 50iger Jahre fanden Polyurethansysteme ihren Eingang in die Lederindustrie. Ihre Bedeutung ist wegen der auf der besonderen Struktur der Polyurethane beruhenden Eigenschaften immer stärker gestiegen. Bis in die jüngste Zeit hinein wurden Polyurethane zur Behandlung von Leder und Lederaustauschstoffen aus organischer Lösung appliziert (EP-PS 73 389 und JP-PS 6 01 04 118). Es besteht jedoch aus ökonomischen und ökologischen Überlegungen heraus ein großes Interesse daran, auf den Einsatz von Lösungsmitteln ganz oder teilweise zu verzichten und sogenannte "all-water"-Systeme zu schaffen (P. Rothwell, Journal Society Leather Techniques and Chemistry 69, 105 [1984]).

DE-PS 31 39 966 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen oder Lösungen von Polyurethanen, bei welchem man durch eingebaute ionische Gruppen und/oder eingebaute nichtionische hydrophile Gruppen, modifizierte und/oder externe Emulgatoren aufweisende Oligourethane mit endständigen Isocyanatgruppen in Wasser dispergiert und/oder löst, gleichzeitig oder anschließend in ein Aminogruppen aufweisendes Oligourethan überführt und mit di- oder polyfunktionellen Kettenverlängerungsmitteln die Oligourethananketten verlängert. Verwendet werden die so erhaltenen Dispersionen oder Lösungen zur Herstellung von Überzügen und Beschichtungen auf beliebigen flexiblen und nichtflexiblen Substraten.

Die DE-PS 29 31 125 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines mit Polyurethan imprägnierten faserigen porösen Bahnmaterials, insbesondere zur Herstellung eines Kunstleders durch Imprägnieren mindestens eines Teils des Bahnmaterials mit einer Dispersion eines Polyurethans, das keine freien Isocyanatgruppen enthält.

Die Herstellung wasserverdünnter Polyurethane durch die Umsetzung eines Amins oder Ammoniaks mit einem Polyurethan, das freie Carboxylgruppen enthält, beschreibt die US-PS 34 12 054. Derartige wasserverdünnte Polyurethane können als Oberflächenbeschichtungsmittel und Druckfarben verwendet werden.

DE-PS 33 44 693 betrifft wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, die chemisch eingebaute ternäre und quaternäre Ammoniumgruppen an eingebauten, innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten Polyetherketten vorliegenden Ethylenoxideinheiten und über Urethangruppen eingebauten Polyestersegmenten, die durch den Einbau von Dicarbonsäurepolyesterpolyolen eingeführt worden sind. Die genannten Polyurethandispersionen werden als Klebemittel oder zur Herstellung von Klebemitteln für beliebige Substrate, insbesondere Gummi, verwendet.

In der DE-OS 34 17 265 werden wäßrige Beschichtungs- und Finishmittel für (vorzugsweise PVC-)Flächengebilde auf der Basis von Polyurethandispersionen beschrieben, wobei der Polyurethanfeststoff aus einem Polyesterpolyol, niedermolekularen Diolen und gegebenenfalls Triolen, anionische Gruppen tragenden und/oder nichtionische Polyoxyethylensegmente aufweisenden Verbindungen, wenigstens zwei verschiedenen Diisocyanaten und einem Polyamin als Kettenverlängerer besteht.

Als Reaktionsmittel für die Herstellung von Polyurethandispersionen sind im Stand der Technik Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und Polyetherpolyesterpolyole vorgeschlagen worden. Derartige Polyole werden auf synthetischem Wege aus Erdöl hergestellt, lassen sich also nicht von nachwachsenden, erneuerbaren und aus natürlichen Quellen regenerierbaren Rohstoffen ableiten. Aufgrund der zunehmend knapper werdenden Erdölressourcen bestand somit Bedarf, Reaktionsmittel für die Herstellung von Polyurethandispersionen zu verwenden oder mitzuverwenden, die aus natürlichen Quellen stammen und sich somit sukzessive regenerieren lassen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50% und einer Viskosität im Bereich von 10 bis 50 000 mPa · s zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, neue Zusammenstellungen von Polyolkomponenten zur Verwendung in der Herstellung wäßriger Polyurethandispersionen zur Verfügung zu stellen, die bewirken, daß die Eigenschaften der mit den Polyurethandispersionen beschichteten und zugerichteten Leder oder Lederaustauschstoffe allen Anforderungen hinsichtlich Strapazierfähigkeit, insbesondere geringer Sprödigkeit und hoher Naß- und Trockenreißfestigkeit, Geschlossenheit und Glanz genügen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder und Lederaustauschstoffe zur Verfügung zu stellen, die einen Polyurethanfeststoff enthalten, der überwiegend oder ganz in wäßriger Phase dispergiert vorliegt und diesen aus der wäßrigen Phase auf das zu beschichtende oder zuzurichtende Material aufzutragen.

Weiterhin ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, besonders hohe Echtheitswerte zu erreichen ohne Einsatz technisch aufwendiger und in der Leder-Industrie wenig gebräuchlicher Bestrahlungseinrichtungen zur UV-Vernetzung, wie in DE-OS 34 37 918 gefordert und insbesondere ohne Verwendung der toxikologisch bedenklichen Aziridine zur Vernetzung. Hohe Echtheitswerte machen die Beschichtungs- und Zurichtmittel, beispielsweise in der Grundierung, insbesondere aber als Schlußstrich geeignet. Das collagene Faserflechtwerk der Lederhaut ist sowohl hinsichtlich der Art der Verflechtung als auch hinsichtlich des Aufbaus der Einzelfasern von jedem anderen Flechtwerk verschieden. Während bei jedem anderen Gewebe eine gewisse Regelmäßigkeit der Verflechtung erkennbar ist, freie Faserenden festgestellt und Einzelfasern isoliert werden können, sind die collage-

nen Bindegewebsfasern kreuz und quer nach allen Richtungen und Dimensionen so miteinander verflochten und ineinander verwachsen, daß niemals ein Anfang oder Ende von Fasern festgestellt werden kann und immer nur Bruchstücke von Fasern unter Verletzung dieser isoliert werden können (Fritz Stather, Gerbereichemie und Gerbereientechnologie, Akademieverlag, Berlin, 1967, Seite 24). Zudem besitzt Leder auf nahezu allen Verwendungsgebieten höhere Festigkeit als alle verschiedenartigen Austauschmaterialien. Das gilt insbesondere für Zugfestigkeit, Stichausreiß- und Weiterreißfestigkeit (Fritz Stather, loc. cit., Seite 728).

Überraschend wurde nun gefunden, daß Polyurethandispersionen mit deutlich besseren Eigenschaften erhalten werden können, die besonders für das komplexe Substrat Leder geeignet sind, wenn man als Reaktionsmittel bei der Herstellung von Polyurethandispersionen mehrfunktionelle oleochemische Polyole, d. h. sich aus natürlich nachwachsenden Fett- und Ölrohstoffen ableitende und aus diesen über chemische Verfahren herstellbare Polyole zur Herstellung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln verwendet. Besonders bevorzugt im Rahmen der Erfindung sind oleochemische Polyole mit mindestens 3 funktionellen OH-Gruppen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Beschichtungs- und Zureichmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50% und einer Viskosität im Bereich von 10 bis 50 000 mPa · s, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethandispersion besteht aus

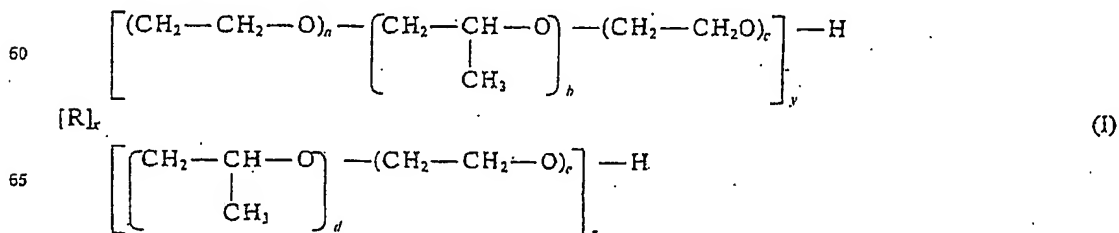
- 20 (a) 40 bis 200 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyesterpolyols,
(b) 6 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines oleochemischen Polyols,
(c) 0 bis 12 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, eines Polyetherpolyols,
(d) 5 bis 35 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, anionische Gruppen-tragen-
den Dihydroxy- und/oder Diaminverbindungen und
(e) 100 Gew.-Teile eines organischen Diisocyanats oder einer Mischung organischer Diisocyanate.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen mit einer Viskosität im Bereich von 10 bis 5000 mPa·s zur Verfügung gestellt.

30 Polyesterpolyole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind üblicherweise aufgebaut aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren sowie Diolen. Aliphatische Dicarbonsäuren im Sinne der Erfindung sind z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Brassylsäure oder Dimerfettsäuren. Aromatische Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure. Als bevorzugte aromatische Dicarbonsäure wird Isophthalsäure und als bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure Adipinsäure verwendet. Dirole im Sinne der Erfindung sind Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Dimerocenol (Sovermol® 650 NS, Henkel KGaA), Neopentylglykol oder verschiedene isomere Bishydroxymethylcyclohexane. Die genannten Dicarbonsäuren werden üblicherweise mit Diolen verestert. Ein bevorzugtes Polyesterpolyol entsteht durch Veresterung von Isophthalsäure und/oder Adipinsäure mit Diethylenglykol. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Polyesterpolyole eine Hydroxylzahl von weniger als 200 auf. Insbesondere bevorzugt sind Polyesterpolyole, deren Hydroxylzahl des Polyesters 30 bis 100 beträgt. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Polyesterpolyole eine Säurezahl von weniger als 12 und bevorzugt eine Säurezahl von weniger als 6 auf. Insbesondere bevorzugt sind Polyesterpolyole, die aufgebaut sind aus Adipinsäure und/oder Isophthalsäure und Diethylenglykol, wobei die Hydroxylzahl der Polyesterpolyole kleiner als 200 und vorzugsweise 30 bis 100 ist und die Säurezahl des Esters kleiner als 12 und vorzugsweise kleiner als 6 ist.

Oleochemische Polyoole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aufgebaut aus Triolen und Polyolen mit wenigstens 10 C-Atomen. Diese werden hergestellt durch die Addition einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen an epoxidierte Triglyceridöle, wobei die gegebenenfalls gereinigten Additionsprodukte mit Alkyl-oxiden mit 2 bis 4 C-Atomen zur Reaktion gebracht werden. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschreibt Beschichtungs- und Zurückmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das oleochemische Polyol aus Rizinusalkoxylaten mit 0 bis 50 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 100 Propylenoxidsmolekülen pro Molekül Rizinusöl besteht. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden unter oleochemischen Polyolen Ringöffnungsprodukte eines Soja- oder Leinölepoxids mit Methanol sowie Rizinusöl mit 0 bis 10 Ethylenoxid- und/oder 0 bis 20 Propylenoxidsmolekülen pro Mol Ringöffnungsprodukt verstanden.

Erfindungsgemäße Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersio-
55 nen können gegebenenfalls bis zu 12 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Isocyanatkomponente, an Polyetherpolyolen enthalten. Für Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder wird vorzugsweise ein Polyetherpolyol verwendet, das der Formel (I) :



entspricht, in der R für einen Glycerin-, Trimethylolpropan-, Trimethylolethan- oder Polyglycerinrest mit dem Polymerisationsgrad $x = 1$ bis 6 steht und die Indices $y = (x - z + 2)$, $z = 0$ bis 4, $a = 1$ bis 15, $b = 20$ bis 100, $c = 1$ bis 15, $d = 20$ bis 150 und $e = 1$ bis 15 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summen $(a + c + e) = 3$ bis 40, $(b + d) = 40$ bis 300 und $(c + e) = 1$ bis 15 bedeuten und y mindestens den Wert 1 besitzt.

Bevorzugt sind solche Blockpolymeren, in denen die Indices y mindestens $= 2$, $a = 1$ bis 5, bzw. $d = 30$ bis 100 und c bzw. $e = 1$ bis 5 bedeuten und die Summe $(a + c + e) = 3$ bis 15 beträgt. Weiterhin sind solche Blockpolymeren besonders bevorzugt, in denen R für einen Glycerinrest oder einen Trimethylolpropanrest steht, d. h. in denen $x = 1$ bedeutet. Steht R für einen Glycerinrest, so ist ein Glycerin besonders bevorzugt, das durch Spaltung der Umesterung aus natürlichen Triglyceriden gewonnen wurde. In diesen, vom Glycerin oder Trimethylolpropan abgeleiteten Blockpolymeren sind im allgemeinen 2 bis 3 Hydroxylgruppen mit Ethylenglykolethergruppen substituiert, d. h. y steht für 2 oder 3 und z für 0 oder 1. Entsprechende Polyetherpolyole weisen eine Hydroxylzahl im Bereich von 25 bis 40 auf. Polyetherpolyole mit $R =$ Glycerin oder Trimethylolpropan im Sinne der vorliegenden Erfindung besitzen üblicherweise Molekulargewichte im Bereich von 1000 bis 20 000 und vorzugsweise im Bereich von 3000 bis 12 000.

Chemisch fixierte hydrophile Gruppen aufweisende, vorzugsweise im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktionen mono- und insbesondere difunktionelle Hydroxy- oder Aminoverbindungen sind bekannt, die Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder enthalten gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ionische Gruppen tragende Dihydroxy- oder Diaminoverbindungen, die eine Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Ammoniumgruppe enthalten. Als bevorzugte, ionische Gruppen tragende Dihydroxyverbindung wird vorteilhafterweise Dimethylolpropionsäure verwendet.

Als Diisocyanate werden üblicherweise aliphatische oder aromatische Diisocyanate verwendet, wobei deren Auswahl sehr stark von der späteren Verwendungsweise der wäßrigen Polyurethandispersion abhängt; sollen die resultierenden Polyurethane lichtstabil sein und nicht zu Verfärbungen, beispielsweise nach gelb, neigen, so sind aliphatische Diisocyanate zu verwenden; kommt es auf Lichtstabilität nicht an, beispielsweise weil diese Eigenschaft in der Verwendung der resultierenden Polyurethane eine untergeordnete Rolle spielt, so können sowohl aliphatische als auch aromatische Diisocyanate verwendet werden. Da für Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder insbesondere Farbechtheit eine Grundvoraussetzung darstellt, werden diese aus organischen aliphatischen Diisocyanaten hergestellt. Aliphatische Diisocyanate stammen üblicherweise aus der Gruppe Isophorondiisocyanat, 4,4-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat ausgewählt ist aus der aus Isophorondiisocyanat, 4,4-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), Hexamethylen-1,6-diisocyanat und Dimerfettsäurediisocyanat bestehenden Gruppe. Insbesondere bevorzugt ist Isophorondiisocyanat.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in dem Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polyurethandispersionen gegebenenfalls in wäßriger Verdünnung mittels Walzenauftrags-, Spritz-, Plüsch- oder Gießmaschinen auf das Leder aufbringt und anschließend gemäß dem Stand der Technik trocknet und gut bügelt.

Zur Verbesserung der Eigenschaften der Polyurethandispersionen können diese zur Verwendung als Beschichtungs- und Zurichtmittel weitere in der Technik bekannte Zusätze enthalten. Demgemäß ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungs- und Zurichtmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polyurethandispersion in an sich bekannter Weise mit Zusätzen wie Polyacrylaten, kolloidalem Kasein, modifizierten Silikonen mit wäßrigen Emulsionen natürlicher oder synthetischer Wachse bzw. Wachsester, Antischaummitteln und Pigmentzubereitungen abmischt. Gegebenenfalls ist eine Abmischung mit wasserverdünnbarem Celluloseester, bzw. mit weiteren PUR-Emulsionen möglich.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Beschichtungs- und Zurichtmitteln für Leder zum Aufbringen von Schlußstrichen und zum Zurichten von Leder und Flächegebilden auf der Basis von Lederaustauschstoffen.

Der Vorteil der Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht insbesondere darin, daß besonders hohe Echtheitswerte erreicht werden, ohne beispielsweise toxikologisch bedenkliche Aziridine oder technisch aufwendige Bestrahlungseinrichtungen zur Vernetzung zu benutzen. Daher sind die Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder und Lederaustauschstoffe auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen für viele Anwendungen in der Lederzurichtung, beispielsweise in der Grundierung, insbesondere aber als Schlußstrich (Top-Coat) geeignet. Die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungs- und Zurichtmittel zeigt sich insbesondere bei der Naßreibecktheit der beschichteten Leder. Vergleichbare Werte konnten bisher nur durch Lacke, insbesondere lösemittelverdünnbare Lacke oder durch Vernetzung von wäßrigen Polymerdispersionen wie Polyacrylat- und Polyurethandispersionen, mit Polyaziridinen erbracht werden.

Entgegen der Lehre des Standes der Technik, beispielsweise der DE-OS 34 17 265, Seite 11, wurde überraschend gefunden, daß multifunktionelle oleochemische Hydroxylverbindungen mit Vorteil für bevorzugte Ausführungsformen in Polyurethandispersionen zur Beschichtung von Oberflächen verwendet werden können. Während die DE-OS 34 17 265 vorschlägt, trifunktionelle Hydroxylverbindungen zu den weniger bevorzugten Ausführungsformen zu rechnen, da bei der Verwendung trifunktioneller Aufbaukomponenten die Gefahr bestünde, daß teilweise unlösliche Anteile entstehen, die eine Weiterverarbeitung zu gebrauchsfähigen Polyurethandispersionen nahezu unmöglich macht, lehrt die vorliegende Erfindung das Gegenteil, nämlich insbesondere die Verwendung von multifunktionellen oleochemischen Polyhydroxyverbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit multifunktionellen Blockpolymeren auf der Basis von Glycerin und/oder Trimethylolpropan.

Überraschend ist, daß durch die Verwendung der hydrophoben oleochemischen Polyole, die gegenüber dem Stand der Technik eine hydrophobere Komponente darstellen, keine Verlaufmittel zur Beschichtung von Oberflächen notwendig sind. Aufgrund des stark hydrophoben Charakters der oleochemischen Polyole wäre anzunehmen gewesen, daß Beschichtungs- und Zurichtmittel für Leder auf der Basis wäßriger Polyurethandispersionen entsprechend der vorliegenden Erfindung insbesondere Verlaufmittel wie beispielsweise alkoxylierte Dimethylpolysiloxane und/oder wasserlösliche Polyethylenoxid-Einheiten enthaltende Mittel essentiell bedingen würden. Überraschend wurde gefunden, daß bei der Verwendung von oleochemischen Polyolen gemäß der vorliegenden Erfindung auf die genannten Verlaufmittel verzichtet werden konnte, was einen bedeutsamen Vorteil der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik darstellt.

Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Zwecke geeigneten Polyurethandispersionen werden die Polyole und ein Überschuß an Diisocyanat unter Bildung eines Polymers mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt. Obwohl geeignete Reaktionsbedingungen und Reaktionszeiten sowie Temperaturen, je nach dem betreffenden Isocyanatpolyol, variiert werden können, sind diese Änderungen für den Fachmann selbstverständlich. Der Fachmann weiß, daß die Reaktionsfähigkeit der umzusetzenden Bestandteile ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und unerwünschten Nebenreaktionen, die zu einer Verfärbung und Molekulargewichtsverringerung führen, notwendig macht. Typischerweise wird die Reaktion unter Rühren bei etwa 50 bis etwa 120°C innerhalb von ungefähr 1 bis 4 h durchgeführt.

Allgemeine Herstellungsvorschrift

Um seitlich Carboxylgruppen einzuführen, wird das Polymere mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem molaren Überschuß an Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindung 1 bis 4 h bei 50 bis 120°C umgesetzt, um ein Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten. Die Säure wird vorzugsweise in Form einer Lösung, z. B. in N-Methyl-2-pyrrolidon oder N,N-Dimethylformamid, zugegeben. Das Lösungsmittel für die Säuren macht typischerweise nicht mehr als ungefähr 5% der Gesamtmenge aus, um den Anteil an organischem Lösungsmittel in dem Polyurethangemisch möglichst gering zu halten. Nachdem die Polyolkomponente der Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen mit dem Polymeren umgesetzt ist, werden die seitlichen Carboxylgruppen bei ungefähr 58 bis 75°C ungefähr 20 min neutralisiert. Eine Kettenverlängerung und Bildung der Dispersion wird erreicht durch Zugabe von Wasser und Rühren. Ein wasserlösliches Diamin kann gegebenenfalls als zusätzlicher Kettenverlängerer zu dem Wasser zugegeben werden. Die Kettenverlängerung umfaßt die Umsetzung der verbleibenden Isocyanatgruppen mit Wasser unter Bildung von Harnstoffgruppen und weitere Polymerisation des polymeren Materials, wobei alle Isocyanatgruppen durch Zugabe eines großen stöchiometrischen Überschusses an Wasser umgesetzt werden. Es ist festzustellen, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane stark plastisch sind, d. h., daß sie nach ihrer Bildung außer durch Zugabe zusätzlicher Härtungsmittel nicht stark weiterhärten.

Es wird ausreichend Wasser angewandt, um das Polyurethan in einer Konzentration von ungefähr 10 bis 50 Gew.-% an Feststoffen zu dispergieren und eine Viskosität der Dispersion im Bereich von 10 bis 50 000 mPa·s zu erreichen.

Die so hergestellten Polyurethandispersionen können alleine eingesetzt werden, können aber auch mit bekannten Zusätzen wie wäßrigen Polyacrylaten, kolloidalen Kaseinen als Co-Bindemittel, modifizierten Siliconen zur Griffverbesserung, mit wäßrigen Emulsionen natürlicher und synthetischer Wachse bzw. Wachsester zur Steuerung der Wasserfestigkeit, der Gleiteigenschaften und des Blockverhaltens sowie mit weiteren in der Lederzurichtung üblichen Zuschlagstoffen, wie Antischaummitteln, Verlaufhilfsmitteln, Mattierungsmitteln und Pigmentzubereitungen abgemischt werden.

Die Eignung wird an den folgenden Beispielen erläutert:

Herstellung des Polyurethans für die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen

Das Herstellungsverfahren besteht darin, daß ein stöchiometrischer Überschuß eines Diisocyanats oder einer Mischung von Diisocyanaten mit den Polyolen, d. h. den Polyesterpolyolen, den oleochemischen Polyolen, den Polyetherpolyolen und den anionischen Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen im Rahmen der angegebenen Gewichtsverhältnisse zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß zunächst erst die Polyesterpolyole und die oleochemischen Polyole oder die Polyesterpolyole, die oleochemischen Polyole und die Polyetherpolyole mit Isocyanat zu einem Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt werden und dann dieses Prepolymer mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen der löslichkeitsvermittelnden Verbindungen der anionischen Gruppen tragenden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen reagiert, um löslichkeitsvermittelnde ionische Gruppen einzuführen. Die löslichkeitsvermittelnden Dihydroxy- und/oder Diaminoverbindungen können in Form ihrer Salze und/oder in Form ihrer Säuren zugesetzt werden. Sie können zudem im Verlauf oder nach der Urethanbildung neutralisiert werden. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Polyetherpolyol erst nach oder bei der Überführung in eine wäßrige Dispersion ganz oder teilweise zugefügt wird.

OS 37 02 615

Beispiel 1

GT = Gewichtsteile.

Geprüfte Polyole:

Polyol I:	Polyesterpolyol, aufgebaut aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Diethylenglykol, OH-Zahl (OHZ) 60, Säurezahl = 2	5
Polyol IIa:	Oleochemisches Polyol, Ringöffnungsprodukt eines Leinölepoxids mit Methanol, umgesetzt mit 3 Mol Propylenoxid	10
Polyol IIb:	Oleochemisches Polyol, Ringöffnungsprodukt eines Sojaölepoxids mit Methanol, OHZ 225	
Polyol IIIa:	Polyetherpolyol im Sinne der Erfindung auf Basis Trimethylolpropan, OHZ 39	
Polyol IIIb:	Polyetherpolyol im Sinne der Erfindung auf Basis eines natürlichen Glycerins, OHZ 29	
Polyol IV:	Dimethylolpropionsäure	15

	Beispiel				20
	I		II		
	Komponente				
	GT	%	GT	%	
A Polyol I	168,70	20,21	168,62	20,10	25
B Polyol II a	28,55	3,42	28,44	3,39	
C Polyol III a	—	—	4,19	0,50	
D Polyol IV	27,05	3,24	27,10	3,23	
E N-Methylpyrrolidon	40,48	4,85	40,52	4,83	30
F Hexamethylendiisocyanat	100,00	11,98	100,00	11,92	
G N-Methylmorpholin	22,29	2,67	22,32	2,66	35
H Wasser		53,63		53,36	

	Beispiel				40
	III		IV		
	Komponente				
	GT	%	GT	%	
A Polyol I	164,50	18,70	168,72	19,42	45
B Polyol II a	26,82	3,05	28,58	3,29	
C Polyol III a	7,83	0,89	2,95	0,34	
D Polyol IV	27,09	3,08	27,02	3,11	50
E N-Methylpyrrolidon	40,46	4,60	40,57	4,67	
F Hexamethylendiisocyanat	100,00	11,37	100,00	11,51	
G N-Methylmorpholin	22,81	2,48	24,50	2,82	55
H Wasser		55,82		54,83	

OS 37 02 615

	Beispiel V		VI	
	Komponente			
	GT	%	GT	%
A Polyol I	127,69	19,46	127,62	19,36
I Polyol II b	21,59	3,29	21,56	3,27
K Polyol III b	—	—	3,16	0,48
D Polyol IV	20,47	3,12	20,50	3,11
E N-Methylpyrrolidon	30,64	4,67	30,65	4,65
L Isophorondiisocyanat	100,00	15,24	100,00	15,17
G N-Methylmorpholin	16,86	2,57	16,88	2,56
H Wasser		51,64		51,39

	Beispiel VII		VIII		IX	
	Komponente					
	GT	%	GT	%	GT	%
A Polyol I	124,41	18,04	127,68	18,73	159,52	17,85
I Polyol II b	20,28	2,94	21,61	3,17	26,99	3,02
K Polyol III b	5,93	0,86	2,25	0,33	2,77	0,31
D Polyol IV	20,48	2,97	20,45	3,00	25,56	2,86
E N-Methylpyrrolidon	30,62	4,44	30,67	4,50	38,45	4,30
L Isophorondiisocyanat	100,00	14,50	100,00	14,67	100,00	11,19
M Dimerfettsäurediisocyanat	—	—	—	—	69,97	7,83
G N-Methylmorpholin	16,48	2,39	18,54	2,72	23,06	2,58
H Wasser		53,85		52,87		50,06

Anwendungsbeispiele

Gew.-Verhältnis = Gewichtsverhältnis.
 NC-Emulsion = Nitrocellulose-Emulsion.

Beispiel 1

Zurichtung von Möbelleder-Crust

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)
wäßrige Pigmentpräparation	100
Polyacrylat-Dispersion	150
Polyurethan-Dispersion	150
Polyurethan-Dispersion nach Beispiel VIII	50
Wachsdispersion	60
Wäßrige Mattierungsmittel	20
Wasser	350

Flotte 3—4 x spritzen.

Abschluß

Kombination Polyurethan-Dispersion

OS 37 02 615

nach Beispiel VIII		
mit Polyacrylat 20/30 Gew.-Verhältnis	200	
NC-Emulsion	100	
Mattierungsmittel	100	
Wasser	200	5

Flotte 2 x spritzen, Leder millen, Flotte 1 x spritzen.

Griffcluster		
Mattierungsmittel	50	10
Wachs- und Silikon-Dispersion	115	
Wasser	200	

Mit dieser lösungsmittelarmen Zurichtung werden die für Möbellederzurichtungen geforderten physikalischen Echtheiten erreicht. 15

Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)

trockener Filz	1000 Reibungen, keine Beschädigung	20
nasser Filz	300 Reibungen, keine Beschädigung	

Dauerbiegeverhalten im Bally-Flexometer (DIN 53351/IUP 20)

trocken	100 000 Knickungen, keine Beschädigung	25
naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung	

Beispiel 2

Zurichtung von Schuhoberleder (Softy) 30

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)	
Pigmentierte NC-Emulsion	150	
NC-Emulsion (farblos)	50	35
PUR-Dispersion, feinteilig, sehr weich	5	
Kationische PUR-Dispersion	20	
Wasser	150	

Flotte 2 x spritzen, Leder Finiflex bügeln bei 100°C, Flotte 2 x spritzen. 40

Abschluß

Kombination PUR-Dispersion nach Beispiel V/Polyacrylat- Dispersion 70/30 Gew.-Verhältnis	100	45
Griffmittel auf Wachsbasis	10	
Wasser	100	

Flotte 2 x spritzen, Leder millen und Finiflex bügeln 100°C. 50
Es wurden die für Schuhoberleder erforderlichen Echtheiten erreicht.

Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)

trockener Filz	150 Reibungen, keine Beschädigung	55
nasser Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung	

Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)

trocken	50 000 Knickungen, keine Beschädigung	60
naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung	

Beispiel 3

Schuhoberleder 65

Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)	
-------------	-------------------------------------	--

OS 37 02 615

	Wäßrige Pigmentpräparation	100
	Polyacrylat-Dispersion	300
	Mattierungsmittel	20
	Wachsdispersion	30
5	Wasser	400
	Flotte 2 x spritzen, Leder poren, Flotte 2 x spritzen.	
	Abschluß	
10	PUR-Dispersion nach Beispiel VI	70
	Polyacrylat-Dispersion	30
	Griffmittel auf Wachsbasis	5
	Wasser	100
15	Flotte 2 x spritzen. Mit dieser Zurichtung werden ohne Verwendung von Lösungsmitteln die für Schuhoberleder erforderlichen physikalischen Echtheiten erreicht.	
20	Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)	
	trockener Filz	150 Reibungen, keine Beschädigung
	nasser Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung
25	Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)	
	trocken	50 000 Knickungen, keine Beschädigung
	naß	20 000 Knickungen, keine Beschädigung
30	Beispiel 4 Rindbekleidungsleder	
	Grundierung	Flottenzusammensetzung (Gew.-Teile)
35	Wäßrige Pigmentpräparation	40
	Polyacrylat-Dispersion	200
	Mattierungsmittel	25
	Wasser	450
40	Flotte 3—4 x spritzen. Abschluß	
45	Polyurethan-Dispersion nach Beispiel IX	100
	Mattierungsmittel	50
	Wasser	150
50	Flotte 2 x spritzen, Leder millen, Griffflüster spritzen. Mit dieser Zurichtung werden ohne Verwendung von Lösungsmitteln die für Bekleidungsleder erforderlichen Echtheiten erreicht.	
	Reibechtheit nach Veslie (DIN 53339/IUF 450)	
55	trockener Filz	100 Reibungen, keine Beschädigung
	nasser Filz	50 Reibungen, keine Beschädigung
	Dauerbiegeverhalten im Bally Flexometer (DIN 53351/IUP 20)	
60	trocken	100 000 Knickungen, keine Beschädigung
	naß	50 000 Knickungen, keine Beschädigung

19 Federal Republic of Germany
German Patent Office

12 Disclosure Document

10 DE 3702615 A1

51 Int. Cl. 4: C 14 C 11/00

C 09 D 3/72

C 08 G 18/66

B 05 C 1/08

B 05 D 7/12

// C08G 18/32, 18/36,

18/42, 18/48, 18/75,

D06N 3/18

21 File Number: P 37 02 616.1

22 Date of Application: January 29, 1987

43 Date of Disclosure: August 11, 1988

71 Applicant:

Henkel KgaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Inventor:

Höfer, Rainer, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Friese,

Hans-Herbert, Dr., 4019 Monheim, DE; Grützmacher,

Roland, 5602 Wülfrath, DE; Kaindl, Gerhard, 4010

Hilden, DE

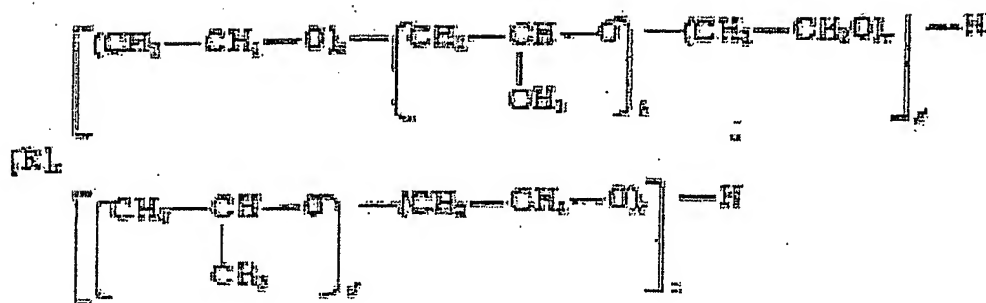
54 Coating and finishing agents for leather

The invention refers to a coating and finishing agent for leather based on aqueous polyurethane dispersions, a procedure for the application of coating and finishing agents according to the invention and their use with coating and finishing of leather and leather substitute materials, whereby polyurethane dispersion consists of polyesterpolyols, oleochemical polyols, if necessary polyetherpolyols and dihydroxy and/or diamino compounds holding anionic groups as well as organic di-isocyanates.

DE 37 02 615 A1

Patent claims

1. Coating and finishing agents for leather based on aqueous polyurethane dispersions with a solids content of 10 to 50% and viscosity in the range of 10 to 50,000 mPa-s, characterized in that the polyurethane dispersion consists of
 - (a) 40 to 200 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, of a polyesterpolyol,
 - (b) 6 to 60 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, of an oleochemical polyol,
 - (c) 0 to 12 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, of a polyetherpolyol,
 - (d) 5 to 35 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, dihydroxy and/or diamino compounds having anionic groups and
 - (e) 100 parts by weight of an organic di-isocyanate.
2. Leather coating and finishing agents according to claim 1, characterized in that the polyurethane dispersion's viscosity is in the range of 10 to 5,000 mPa-s.
3. Leather coating and finishing agents according to claims 1 and 2, characterized in that polyesterpolyols are comprised of aromatic and/or aliphatic dicarboxylic acids as well as diols.
4. Leather coating and finishing agents according to claims 1 to 3, characterized in that polyesterpolyols are comprised of adipic acid and/or isophthalic acid and diethylene glycol, whereby the polyesterpolyols' hydroxyl number is less than 200 and preferably between 30 and 100, and the ester's acid number less than 12 and preferably less than 6.
5. Coating and finishing agents according to claims 1 and 2, characterized in that oleochemical polyol consists of
Triols or polyols with at least 10 C-atoms, generated by the addition of univalent alcohols with 1 to 8 C-atoms with epoxidized triglyceride oils, whereby addition products, purified if necessary, are brought to reaction with 2 to 4 C-atoms,
of castor oil alkoxylates with 0 to 50 ethylene oxide and/or 0 to 100 propylene oxide groups,
of ring opening products made from soy and/or linseed oil epoxides with methanol and of castor oil with 0 to 10 ethylene oxide and/or 0 to 20 propylene oxide groups.
6. Leather coating and finishing agents according to claims 1 and 2, characterized in that polyetherpolyol conforms to formula (I)



in which R stands for a trace of glycerol, trimethylolethane propane or polyglycerol with a degree of polymerization $x = 1$ to 6 and indices $y = (x - z + 2)$, $z = 0$ to 4, $a = 1$ to 15, $b = 20$ to 100, $c = 1$ to 15, $d = 20$ to 150 and $e = 1$ to 15, their measurements indicating that sums $(a + c + e) = 3$ to 40, $(b + d) = 40$ to 300 and $(c + e) = 1$ to 15 and that y has a value of at least 1.

7. Leather coating and finishing agents according to claims 1 and 2, characterized in that the dihydroxy and/or diamino compound holding ionic groups contains a group of carboxylate, sulfonate and/or ammonium and is preferably dimethylol propionic acid.
8. Leather coating and finishing agents according to claims 1 and 2, characterized in that organic di-isocyanate has been selected from the group of aliphatic di-isocyanates.
9. Leather coating and finishing agents according to claims 1, 2 and 8, characterized in that organic di-isocyanate has been selected from a group consisting of isophorone di-isocyanate, 4,4-methylene-bis-(cyclohexylisocyanate), hexamethylene-1,6-di-isocyanate and dimer fatty acid di-isocyanate.
10. Leather coating and finishing agents according to claims 1, 2, 8 and 9, characterized in that the organic di-isocyanate is isophorone di-isocyanate.
11. A procedure for the application of leather coating and finishing agents according to claims 1 to 7, characterized in that polyurethane dispersions are applied onto leather via roller application, sprayer, plush or casting machines, if necessary in aqueous dilution, and then dried in addition to being ironed well.
12. A procedure for the application of leather coating and finishing agents according to claim 11, characterized in that polyurethane dispersions are mixed with additives such as polyacrylates, colloidal casein, modified silicones, aqueous emulsions of natural and/or synthetic waxes, respectively wax ester, cellulose ester and PUR emulsions, anti-foam agents and pigment preparations in the known manner.
13. The use of leather coating and finishing agents according to claims 1 to 10 for the application of top coats and for the finish of leather and shapes based on leather substitute materials.

Description

The invention at hand refers to leather coating and finishing agents based on aqueous polyurethane dispersions, a procedure for the application of coating and finishing agents according to the invention, and their use with the coating and finishing of leather and leather substitute materials.

Different film-forming polymers are used for leather finishing.

DE-OS 33 44 354 describes the use of polyacrylates applied in their aqueous phase. Even today, nitrocellulose and acetobutyrate are of importance with final varnishing and appreciated for their high gloss and high fastness.

In the mid-fifties, polyurethane systems were introduced into the leather industry. Their importance has increased more and more due to their characteristics being based on the special structure of polyurethane. Until recently, polyurethane was applied to leather and leather substitute materials in the form of organic solutions (EP-PS 73 389 and JP-PS 6 01 04 118). However, due to economical and ecological considerations, there is great interest in eliminating the use of solvents entirely or partially and creating so-called "all-water" systems (P. Rothwell, Journal Society Leather Techniques and Chemistry 69, 105 [1984]).

DE-PS 31 39 966 refers to a process for the production of aqueous dispersions or solutions of polyurethane, with which external emulsifiers, which are modified and/or exhibit oligourethane, are dispersed and/or dissolved in water with terminal isocyanate groups via integral ionic groups and/or integral non-ionic hydrophile groups, are simultaneously or subsequently transferred into oligourethane holding amino groups, and expanded with di- or polyfunctional chain elongation agents. Dispersions or solutions obtained with this method are employed in the production of finishes and coatings of any flexible and non-flexible substrates.

DE-PS 29 31 125 describes a process for the production of fibrous porous material, which has been impregnated with polyurethane, specifically for the production of synthetic leather by impregnating at least part of the material with a dispersion of polyurethane containing no free isocyanate groups.

US-PS 34 12 054 describes the production of polyurethane, which can be diluted with water, by converting amine or ammonia with polyurethane containing free carboxylic groups. Such polyurethane, which can be diluted with water, may be used as surface coating agents and ink.

DE-PS 33 44 693 refers to aqueous solutions or dispersions of polyisocyanate-poly-addition products, chemically integral tertiary and quaternary ammonium groups on integral ethylene oxide units, which are located within terminal and/or side polyether chains, and polyester segments, which have been integrated via urethane groups and were introduced by integrating dicarboxylic acid polyesterpolyols. The polyurethane dispersions mentioned are used as adhesives or for the production of adhesives for any substrate, especially rubber.

DE-OS 34 17 265 describes aqueous coating and finish agents for (preferably PVC) shapes based on polyurethane dispersions, whereby polyurethane solids are comprised of polyesterpolyol, lower molecular diols and, if necessary, triols,

compounds having anionic groups and/or non-ionic polyoxyethylene segments, at least two different di-isocyanates and a polyamine for chain elongation.

The current state of technology recommends polyetherpolyols, polyesterpolyols and polyetherpolyesterpolyols as reaction agents for the production of polyurethane dispersions. Such polyols are synthetically generated from crude oil, and therefore cannot be derived from regrowing, renewable raw material, which can be regenerated from natural sources. Due to ever more decreasing crude oil resources, there was therefore a need to use or include reaction agents, which are derived from natural sources and can thus be regenerated successively, for the production of polyurethane dispersions.

The invention at hand is therefore founded on the task of providing new leather coating and finishing agents based on aqueous polyurethane dispersions with a solids content of 10 to 50% and viscosity in a range of 10 to 50,000 mPa-s.

Another task of the invention at hand consists of providing new compositions of polyol components for use in the production of aqueous polyurethane dispersions and the accomplishment of the characteristics of leather and leather substitute materials, which are coated and finished with polyurethane dispersions, meeting all requirements regarding durability, specifically lower brittleness and high resistance to wet and dry abrasion, uniformity and gloss.

Another task of the invention at hand consists of providing coating and finishing agents for leather and leather substitute materials containing polyurethane solids, which are present predominantly or entirely in their aqueous phase and to apply them in their aqueous phase on the material to be coated or finished.

It is further the task of the invention at hand to obtain high values of fastness without employing technologically expensive irradiation equipment for UV cross-linking, which is hardly used in the leather industry, as requested in DE-OS 34 37 918 and, specifically, without employing toxicologically questionable aziridines for cross-linking. High values in fastness render them suitable coating and finishing agents for priming, for instance, and more specifically, however, for top coating.

The collagenous fiber weaving of leather is different from any other weaving as it pertains to the type of interweavement but also the structure of individual fibers. While a certain regularity in interweavement can be identified, open fiber ends can be noticed and individual fibers can be singled out with any other fabric, collagenous connective tissue fibers are linked to each other and interweaved with each other criss-cross in all directions and dimensions such that no fiber beginnings or endings can be determined and fiber fragments cannot be isolated from each other without damaging each other (Fritz Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademieverlag, Berlin, Germany, 1967, page 24).

In addition, leather has higher stability than any heterogeneous substitute materials in nearly all areas of application. This is the case specifically with tensile strength, stitch tearing and extended tearing strength (Fritz Stather, loc. cit., page 728).

It was surprising to find that polyurethane dispersions with significantly better characteristics, which are especially suitable for the complex substrate of leather, can be obtained if multifunctional oleochemical polyols, i.e. polyols, which are derived from naturally-regrowing fat and oil raw substances and generated via chemical processes for the production of coating and finishing agents, are employed as reaction agents in the production of polyurethane dispersions. Specifically preferred within the scope of the invention are oleochemical polyols with at least 3 functional OH-groups.

Therefore the subjects of the invention at hand are coating and finishing agents for leather, based on aqueous polyurethane dispersions with a solid contents of 10 to 50% and viscosity in the range of 10 to 50,000 mPa-s, characterized in that a polyurethane dispersion consists of

- (a) 40 to 200 parts by weight., based on 100 parts by weight isocyanate component, of a polyesterpolyol,
- (b) 6 to 60 parts by weight., based on 100 parts by weight isocyanate component, of an oleochemical polyol,
- (c) 0 to 12 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, of a polyetherpolyol,
- (d) 5 to 35 parts by weight, based on 100 parts by weight isocyanate component, dihydroxy and/or diamino compounds having anionic groups and
- (e) 100 parts by weight of an organic di-isocyanate or a mixture of organic di-isocyanate.

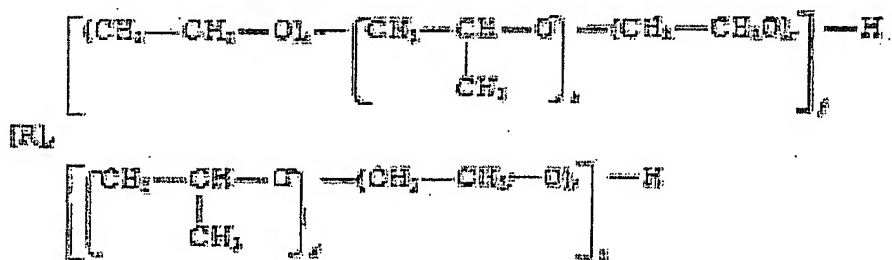
The viscosity of leather coating and finishing agents according to the invention based on aqueous polyurethane dispersions is customarily in the range of 10 to 50,000 mPa-s. According to a preferred design example, coating and finishing agents for leather are provided based on aqueous polyurethane dispersions with a viscosity in the range of 10 to 5,000 mPa-s.

For purposes of the invention at hand, polyesterpolyols are customarily comprised of aliphatic and/or aromatic dicarboxylic acids such as diols. Aliphatic dicarboxylic acids for purposes of the invention are, for instance, succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, brassylic acid or dimer fatty acids. Aromatic dicarboxylic acids are phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid. Isophthalic acid is used as a preferred aromatic dicarboxylic acid and adipic acid as a preferred aliphatic dicarboxylic acid. For purposes of the invention, diols are ethylene glycol, propane diol-1.2, propane diol-1.3, diethylene glycol, butane diol-1.4, hexan diol-1.6, decan diol-1.10, dimerocanol (Sovermol® 650 NS, Henkel KgaA), neopentyl glycol or various isomeric bishydroxymethyl cyclohexanes. The dicarboxylic acids mentioned are customarily esterified with diols. A preferred polyesterpolyol is created by esterifying

isophthalic acid and/or adipic acid with diethylene glycol. According to a preferred design example of the invention at hand, polyesterpolyols exhibit a hydroxyl number of less than 200. Specifically preferred are polyesterpolyols whose polyester's hydroxyl number is 30 to 100. According to one design example of the invention at hand, polyesterpolyols have an acid number of less than 12 and preferably an acid number of less than 6. Specifically preferred are polyesterpolyols, which are comprised of adipic acid and/or isophthalic acid and diethylene glycol, where the polyesterpolyols' hydroxyl number is less than 200 and preferably 30 to 100, and the ester's acid number is less than 12 and preferably less than 6.

For purposes of the invention at hand, oleochemical polyols are comprised of triols and polyols with at least 10 C-atoms. They are generated by adding univalent alcohols with 1 to 8 C-atoms to epoxidized triglyceride oils, whereby addition products, which have been purified if necessary, are reacted with alkylene oxides with 2 to 4 C-atoms. An additional design example of the invention at hand describes coating and finishing agents characterized in that oleochemical polyol consists of castor alkoxylates with 0 to 50 ethylene oxide and/or 0 to 100 propylene oxide molecules per molecule castor oil. According to another preferred design example of the invention at hand, oleochemical polyols are understood to be ring opening products made from soy or linseed oil epoxides with methanol as well as castor oil with 0 to 10 ethylene oxide and/or 0 to 20 propylene oxide molecules per mole ring opening product.

If necessary, coating and finishing agents for leather according to the invention based on aqueous polyurethane dispersions may contain up to 12 parts by weight of polyetherpolyols, based on 100 parts by weight of the isocyanate component. For leather coating and finishing agents, it is preferable to use polyetherpolyol, which is equivalent to formula (I)



in which R stands for a trace of glycerol, trimethylol propane, trimethylol ethane or polyglycerol with a polymerization degree $x = 1$ to 6 and indices $y = (x-z+2)$, $z = 0$ to 4, $a = 1$ to 15, $b = 20$ to 100, $c = 1$ to 15, $d = 20$ to 150 and $e = 1$ to 15 indicating with their measurement that sums $(a+c+e) = 3$ to 40, $(b+d) = 40$ to 300 and $(c+e) = 1$ to 15 and y is at least 1.

Preferred are such block polymers, for which indices y are at least = 2, $a = 1$ to 5, respectively $d = 30$ to 100 and c respectively $e = 1$ to 5 and sum $(a+c+e) = 3$ to 15. Further, such block polymers, where R stands for a trace of glycerol or a trace of trimethylol propane, i.e. where $x = 1$, are particularly preferred. If R stands for a trace of glycerol, then glycerol, which was generated through fission of natural triglycerides' estering, is specifically preferred. Generally 2 to 3 hydroxyl groups are substituted with groups of ethylene glycol ether, i.e. y stands for 2 or 3 and z for 0 or 1 in block polymers derived from glycerol or trimethylol propane. Respective polyetherpolyols exhibit a hydroxyl number in the range of 25 to 40. Polyetherpolyols with R = glycerol or trimethylol propane for purposes of the invention at hand customarily have a molecular weight in the range of 1,000 to 20,000 and, preferably, in the range of 3,000 to 12,000.

Mono- and especially difunctional hydroxy or amino compounds exhibiting chemically fixated hydrophile groups, preferably for the purposes of isocyanate addition reactions, are known to contain groups of carboxylate, sulfonate and/or ammonium. According to one design example of the invention at hand, leather coating and finishing agents contain dihydroxy or diamino compounds having ionic groups and containing groups of carboxylate, sulfonate and/or ammonium. Preferably dimethylol propionic acid is used as the preferred dihydroxy compound holding ionic groups.

Customarily, aliphatic or aromatic di-isocyanates are used as the di-isocyanate, whereby their selection is strongly dependent on the subsequent method of use with aqueous polyurethane dispersions; if the resulting polyurethane is to be resilient to light and not tend to discolor, for instance to yellow, then aliphatic di-isocyanate should be used; if light resilience is not a factor, for instance because this property is of less importance in the use of the resulting polyurethane, then aliphatic as well as aromatic di-isocyanates may be used. As color fastness specifically is a primary requirement for leather coating and finishing agents, they are produced from organic aliphatic di-isocyanates. Customarily, aliphatic di-isocyanates are derived from the group of isophorone di-isocyanate, 4,4-methylene-bis-(cyclohexylisocyanate), tetramethylene-1,4-di-isocyanate, hexamethylene-1,6-di-isocyanate, cyclohexan-1,4-di-isocyanate, trimethyl-hexamethylene di-isocyanate and dicyclohexylmethane di-isocyanate.

For purposes of the invention at hand, leather coating and finishing agents are produced, characterized in that organic di-isocyanate is selected from a group comprised of isophorone di-isocyanate, 4,4-methylene-bis-(cyclohexylisocyanate), hexamethylene-1,6-di-isocyanate and dimer fatty acid di-isocyanate. Specifically isophorone di-isocyanate is preferred.

Another subject of the invention at hand is a procedure for the application of leather coating and finishing agents, characterized in that, if necessary, polyurethane dispersions are applied onto leather in aqueous dilution via roller

application, spray, plush or casting machines, and subsequently dried and ironed well as per the current state of technology.

In order to improve upon the properties of polyurethane dispersions in their use with coating and finishing agents, they may contain additional additives known from technology. Therefore a process for the application of coating and finishing agents characterized in that polyurethane dispersion is mixed in the commonly known manner with additives such as polyacrylates, colloidal casein, modified silicones with aqueous emulsions of natural or synthetic waxes, respectively wax ester, anti-foam agents and pigment preparations is also the subject of the invention at hand. If necessary, a mixture of water-dilutable cellulose ester, respectively additional PUR emulsions, is possible.

Another subject of the invention at hand is the use of leather coating and finishing agents for the application of top coats and the finishing of leather and shapes based on leather substitute materials.

The advantage of leather coating and finishing agents according to the invention at hand is specifically that particularly high fastness values are obtained without using toxicologically questionable aziridines or technologically expensive irradiation equipment for interweaving. Therefore coating and finishing agents for leather and leather substitute materials based on aqueous polyurethane dispersions are suitable for many applications in leather finishing, for example with priming, especially, however, with final coatings (top coat). The advantageous use of coating and finishing agents according to the invention lies specifically with the wet rub fastness of coated leather. Comparable values could thus far only be achieved with varnishes, especially solvent-dilutable varnishes or interweavement of aqueous polymer dispersions such as polyacrylate and polyurethane dispersions with polyaziridines.

Contrary to teachings of the current state of technology, for instance DE-OS 34 17 265, page 11, it was surprising to find that multifunctional oleochemical hydroxyl compounds can be used advantageously in preferred design examples with polyurethane dispersions for surface coating. While DE-OS 34 17 265 recommends to list trifunctional hydroxyl compounds under less preferred design examples, as there may be a risk that due to the use of trifunctional structural components partially insoluble parts may be generated, which make further processing of usable polyurethane dispersions nearly impossible, the invention at hand shows the opposite, that is specifically the use of multifunctional oleochemical polyhydroxy compounds, if necessary in combination with multifunctional block polymers based on glycerol and/or trimethylol propane.

It is surprising that due to the use of hydrophobic oleochemical polyols, which are a more hydrophobic component compared to the current state of technology, leveling agents are not necessary for surface coating. Due to the highly hydrophobic property of oleochemical polyols, it could be assumed that leather coating and finishing agents based on aqueous polyurethane dispersions according to the invention at hand would essentially require specifically leveling agents such as, for instance, agents containing alkoxyated dimethylpolysiloxane and/or water-soluble polyethylene oxide units. It was surprising to find that the leveling agents mentioned were dispensable with the use of oleochemical polyols according to the invention at hand, which is a significant advantage of the invention at hand compared to the current state of technology.

For the production of polyurethane dispersions suitable for purposes according to the invention, polyols and excess di-isocyanate are converted by generating polymer with terminal isocyanate groups. While suitable reaction conditions and reaction times as well as temperatures, depending on the respective isocyanate polyol, may be varied, these modifications are a matter of course for the professional. A professional knows that the reactivity of the components to be converted requires a certain balance between reaction speed and undesirable side reactions, which lead to discoloration and molecular weight reduction. Typically, reaction is accomplished within about 1 to 4 h by stirring at approximately 50 to 120°C.

General production instructions

In order to introduce carboxylic groups from the side, polymer is converted with terminal isocyanate groups with a molar excess of dihydroxy and/or diamino compound 1 to 4 h at 50 to 120°C, in order to obtain pre-polymer with terminal isocyanate groups. The acid is added preferably in form of a solution, e.g. as N-methyl-1,2-pyrrolidone or N,N-dimethyl formamid. The solvent for the acids typically does not amount to more than approximately 5% of the entire quantity in order to keep the portion of organic solvents in the polyurethane mixture as low as possible. After the polyol component of the dihydroxy and/or diamino compounds is converted with polymer, side carboxyl groups are neutralized at approximately 58 to 75°C for approximately 20 min. Chain elongation and generation of dispersion is achieved by adding water and stirring. Water-soluble diamin may be added to the water as an additional chain elongator, if necessary. Chain elongation includes the conversion of the remaining isocyanate groups with water, forming urea groups, and further polymerization of polymer material, whereby all isocyanate groups are converted by adding large stoichiometric excess of water. It is observed that polyurethane according to the invention is highly plastic, i.e. that it does not strongly harden further following its formation other than by adding additional hardening agents. Water is used sufficiently in order to disperse polyurethane in a concentration of approximately 10 to 50 wt. % of solids and to obtain dispersion viscosity in the range of 10 to 50,000 mPa-s.

Polyurethane dispersions obtained in this manner may be used by themselves, and may, however, also be mixed with known additives such as aqueous polyacrylates, colloidal caseins as co-bonding agents, modified silicones, with aqueous emulsions of natural and synthetic waxes, respectively wax ester, in order to control water resistance, slide properties and block performance as well as additives, which are customary in leather finishing, such as anti-foam agents, leveling additives, matting agents and pigment preparations. The following examples clarify suitability:

Production of polyurethane for polyurethane dispersions according to the invention

The production process consists of converting stoichiometric excess of di-isocyanate or a mixture of di-isocyanates with polyols, i.e. polyesterpolyols, oleochemical polyols, polyetherpolyols and dihydroxy and/or diamino compounds having anionic groups in the range of the indicated weight relationships to an intermediate with terminal isocyanate groups. A preferred design example of the process is that at first polyesterpolyols and oleochemical polyols or polyesterpolyols, oleochemical polyols and polyetherpolyols are converted with isocyanate to pre-polymer with terminal isocyanate groups; then the pre-polymer is reacted with the reactable hydrogen atoms of the compounds, which mediate solubility, and dihydroxy and/or diamino compounds holding anionic groups, in order to introduce ionic groups, which mediate solubility. Dihydroxy and/or diamino compounds, which mediate solubility, may be added in the form of salt and/or form of acid. Further, they may be neutralized during or after the generation of urethane. One design example of the process according to the invention is that polyetherpolyol is added entirely or partially only after or during the transfer to the aqueous dispersion.

Example 1

GT=parts by weight

Tested polyols:

Polyol I:	Polyesterpolyol, comprised of isophthalic acid, adipic acid and diethylene glycol, OH-number (OHZ) 60, acid number = 2
Polyol IIa:	Oleochemical polyol, ring opening product of linseed oil epoxide with methanol, converted with 3 mole propylene oxide
Polyol IIb:	Oleochemical polyol, ring opening product of soy oil epoxide with methanol, OHZ 225
Polyol IIIa:	Polyetherpolyol for the purpose of the invention based on trimethylol propane, OHZ 39
Polyol IIIb:	Polyetherpolyol for the purpose of the invention based on natural glycerol, OHZ 29
Polyol IV:	Dimethylol propionic acid

	Example I		II	
	Component			
	GT	%	GT	%
A Polyol I	168,70	20,21	168,62	20,10
B Polyol IIa	28,55	3,42	28,44	3,39
C Polyol IIIa	-	-	4,19	0,50
D Polyol IV	27,05	3,24	27,10	3,23
E N-methylpyrrolidone	40,48	4,85	40,52	4,83
F Hexamethylene di-isocyanate	100,00	11,98	100,00	11,92
G N-methylmorpholine	22,29	2,67	22,32	2,66
H Water		53,63		53,63

	Example III		IV	
	Component			
	GT	%	GT	%
A Polyol I	164,50	18,70	168,72	19,42
B Polyol IIa	26,82	3,05	28,58	3,29
C Polyol IIIa	7,83	0,89	2,95	0,34
D Polyol IV	27,09	3,08	27,02	3,11
E N-methylpyrrolidone	40,46	4,60	40,57	4,67
F Hexamethylene di-isocyanate	100,00	11,37	100,00	11,51
G N-methylmorpholine	22,81	2,48	24,50	2,82
H Water		55,82		54,83

OS 37 02 615

	Example V		VI	
	Component			
	GT	%	GT	%
A Polyol I	127,69	19,46	127,62	19,36
I Polyol IIb	21,59	3,29	21,56	3,27
K Polyol IIIb	-	-	3,16	0,48
D Polyol IV	20,47	3,12	20,50	3,11
E N-methylpyrrolidone	30,64	4,67	30,65	4,65
L Isophorone di-isocyanate	100,00	15,24	100,00	15,17
G N-methylmorpholine	16,86	2,57	16,88	2,56
H Water		51,64		51,39

	Example VII		VIII		IX	
	Component					
	GT	%	GT	%	GT	%
A Polyol I	124,41	18,04	127,68	18,73	159,52	17,85
I Polyol IIb	20,28	2,94	21,61	3,17	26,99	3,02
K Polyol IIIb	5,93	0,86	2,25	0,33	2,77	0,31
D Polyol IV	20,48	2,97	20,45	3,00	25,56	2,86
E N-methylpyrrolidone	30,62	4,44	30,67	4,50	38,45	4,30
L Isophorone di-isocyanate	100,00	14,50	100,00	14,67	100,00	11,19
M Dimer fatty acid di-isocyanate	-	-	-	-	69,97	7,83
G N-Methylmorpholine	16,48	2,39	18,54	2,72	23,06	2,58
H Water		53,85		52,87		50,06

Application examples

Wt. relationship = weight relationship
 NC emulsion = nitrocellulose emulsion

According to example VIII

with polyacrylate 20/30 wt. relationship	200
NC-emulsion	100
Matting agent	100
Water	200

Spray applicator 2 times; mill leather, spray applicator 1 time

Luster

Matting agent	50
Wax and silicone dispersion	115
Water	200

The physical fastness demanded of furniture leather finishes is achieved with this finish, which contains hardly any solvent.

Rub fastness according to Veslie (DIN 53339/IUF 450)

Dry felt	1,000 rubs, no damages
Wet felt	300 rubs, no damages

Permanent bend performance in the Bally flexometer (DIN 53351/IUP 20)

Dry	100,000 buckles, no damages
Wet	20,000 buckles, no damages

Example 2

Shoe top leather finishing (Softy)

Priming Applicator composition (wt.-parts)

Pigmented NC emulsion	150
NC emulsion (colorless)	50
PUR dispersion, fine, very soft	5
Cationic PUR dispersion	20
Water	150

Spray applicator 2 times, iron leather with Finiflex at 100°C, spray applicator 2 times

Finish

Combination PUR dispersion according to example V/polyacrylate

Dispersion 70/30/ wt. relationship	100
Solution based on wax	10
Water	100

Spray applicator 2 times, mill leather and iron with Finiflex at 100°C.
The fastness required for shoe top leather was achieved.

Rub fastness according to Veslie (DIN 53339/IUF 450)

Dry felt	150 rubs, no damages
Wet felt	100 rubs, no damages

Permanent bend performance in the Bally flexometer (DIN 53351/IUP 20)

Dry	50,000 buckles, no damages
Wet	20,000 buckles, no damages

Example 3

Shoe top leather

Priming	Applicator composition (wt. parts)
Aqueous pigment preparation	100
Polyacrylate dispersion	300
Matting agent	20
Wax dispersion	30
Water	400

Spray applicator 2 times, establish leather pores, spray applicator 2 times.

Finish

PUR dispersion according to example VI	70
Polyacrylate dispersion	30
Filler based on wax	5
Water	100

Spray applicator 2 times.

With the help of this finish, the required physical fastness properties for shoe top leather are achieved without the use of solvents.

Rub fastness according to Veslie (DIN 53339/IUF 450)

Dry felt	150 rubs, no damages
Wet felt	100 rubs, no damages

Permanent bend performance in the Bally flexometer (DIN 53351/IUP 20)

Dry	50,000 buckles, no damages
Wet	20,000 buckles, no damages

Example 4

Garment leather made from cowhide

Priming	Applicator composition (wt. parts)
---------	------------------------------------

Aqueous pigment preparation	40
Polyacrylate dispersion	200
Matting agent	25
Water	450

Spray applicator 3-4 times.

Finish

Polyurethane dispersion according to example IX	100
Matting agent	50
Water	150

Spray applicator 2 times, mill leather, spray luster.

With the help of this finish, the required physical fastness properties for garment leather are achieved without the use of solvents.

Rub fastness according to Veslie (DIN 53339/IUF 450)

Dry felt	100 rubs, no damages
Wet felt	50 rubs, no damages

Permanent bend performance in the Bally flexometer (DIN 53351/IUP 20)

Dry	100,000 buckles, no damages
Wet	50,000 buckles, no damages

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.